Über
Oxycaron und Ketoterpin.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Konrad Baumgärtel
aus Lengenfeld im Vogtland.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3
1897.

Über

Oxycaron und Ketoterpin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Konrad Baumgärtel

aus Lengenfeld im Vogtland.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3

1897.

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553806_0079

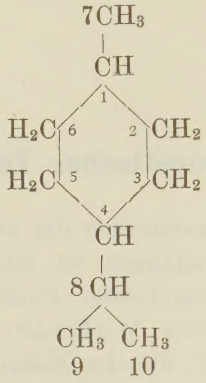
Theoretischer Teil.

Die Frage nach der Konstitution der zur Klasse der Terpene gehörenden cyklischen Verbindungen ist schon seit langer Zeit der Gegenstand zahlreicher, eingehender Forschungen gewesen. Unter anderen waren es besonders Wallach, Semmler, Wagner, Goldschmidt und Brühl, die eine Menge von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen aus ätherischen Ölen in reinem Zustand abschieden und durch die Darstellung einer ungemein grossen Anzahl von Derivaten die Wege für weitere exakte Forschungen auf diesem Gebiete ebneten.

Von fundamentaler Bedeutung war die durch diese Arbeiten gewonnene Überzeugung, dass die Terpene sich von reduzierten Cymolen und ähnlichen Sechsringen ableiten, die jedoch samt ihren Derivaten zum grössten Teil noch gegen Kaliumpermanganat unbeständig, also keine völlig gesättigten Verbindungen sind. Es war daher natürlich, dass die ersten Forscher auf diesem Gebiete sich bei ihrem Studium auf diese ungesättigten Verbindungen allein beschränkten; mit Hilfe ihrer Derivate, durch wechselseitiges Ineinanderüberführen, teils auch schon durch die Feststellung der Struktur ihrer Oxydations- und Abbauprodukte, gelangten sie zu verschiedenen Schlüssen auf ihre Natur und Konstitution. Allein je weiter man auf diesem Gebiete vordrang, desto verschiedener wurden die Ansichten der einzelnen Forscher und desto mehr stiess man auf Widersprüche, welche die aufgestellten Theorien bedenklich in Zweifel zogen.

Baeyer, der sich im Jahre 1893 dem Studium der Terpene zuwandte, schlug einen neuen Weg ein. Er verfolgte dabei denselben Gedanken, der ihn bei seinen Arbeiten über hydrierte Phtalsäuren zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung des Benzols geleitet hatte. Er zeigte nämlich, dass das Studium der Terpene wesentlich erleichtert wird, wenn man von verwandten, vollständig gesättigten Verbindungen, deren Konstitution einfacher zu bestimmen ist, ausgeht.

Als Skelett aller Terpenderivate wählte Baeyer das des Hexahydrocymols mit folgendem Schema:

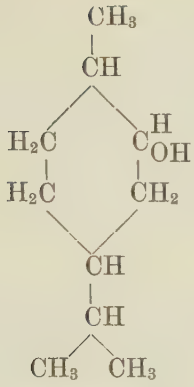


Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass dass Menthol ein sekundärer Alkohol des Hexahydrocymols sei. Die Stellung des Hydroxyles in demselben war noch unbekannt. Baeyers Absicht[1]) war nun, zunächst möglichst alle dem Menthol strukturisomeren Alkohole als die einfachst konstituierten Repräsentanten der Terpenreihe darzustellen, zu charakterisieren und ihre Konstitution festzustellen. Aus ihren Bromiden (Monosubstitutionsprodukten) wollte er dann durch Bromwasserstoffabspaltung zu allen möglichen Kohlenwasserstoffen (Menthenen) mit einer doppelten Bindung gelangen, um, auf diesen fussend, dann zu komplizierteren Gebilden, z. B. solchen mit zwei Substituenten wie Terpin, Cineol, oder mit zwei Doppelbindungen wie Limonen überzugehen.

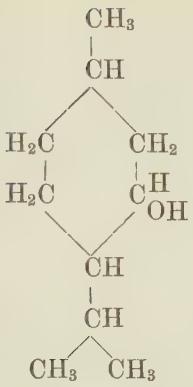
Als geeignetes Ausgangsmaterial diente ihm das Carvol. Dasselbe ist, wie schon früher festgestellt wurde, das Keton eines nur teilweise hydrierten Cymols. Infolge seiner Umwandlung in Carvacrol und Orthokresol kannte man bereits auch die Stellung seiner Ketongruppe in 2. Durch die Reduktion dieses Carvols gelangte nun Baeyer zu einem ebenfalls sekundären Alkohol des Hexahydrocymols, der jedoch mit dem Menthol nicht identisch, sondern stellungsisomer war. Er nannte diesen Alkohol Tetrahydrocarveol oder Carvomenthol. Da nun nur zwei sekundäre Alkohole im Tetrahydrocymol möglich sind, so war hiemit die Konstitution des Menthols und des Carvomenthols endgiltig festgestellt:

---

1) Ber. 26, 820 ff.



Carvomenthol.



Menthol.

Durch die Darstellung der zugehörigen Bromide und die Abspaltung von Bromwasserstoff gelangte er nun in der That nicht nur zu den beiden isomeren Kohlenwasserstoffen mit einer Doppelbindung Δ1, bezw. Δ3 (Carvomenthen und Menthen), sondern er konnte auch aus den letzteren zwei neue tertiäre Alkohole, deren Hydroxyl sich im Kern (1 bezw. 4) befindet, erhalten.[1]) Diese Arbeit bildete die Grundlage seiner weiteren Forschungen. Durch die Reduktion des Terpineols, das man als einen tertiären Alkohol des Tetrahydrocymols kennen gelernt hatte, suchte er darauf zu beweisen, dass das Hydroxyl in demselben in 4 sich befinde. Die Stellung dieses Hydroxyles war für das Studium im Terpengebiet deshalb von Wichtigkeit, weil das Terpineol, wie früher und teilweise in den folgenden Arbeiten Baeyers und Wallachs gefunden wurde, zum Terpin, Terpinolen, Dipenten, Pinen und Carvon in enger Beziehung steht. Wenn sich nun auch Baeyer in dieser Beweisführung, die gleichzeitig die damalige Ansicht Wallachs bestätigte, wie sich später erwies, geirrt hatte, so ist doch der Erfolg seiner ferneren Arbeiten insofern für die Terpenwissenschaft von eminenter Bedeutung, als er dadurch eine Menge neuer aufklärender Beziehungen zwischen den einzelnen Gliedern der ganzen Gruppe aufdeckte und endlich in das Chaos des im Laufe der Jahre angehäuften Materials mehr und mehr Klarheit und System brachte.

Die Hypothese von der Stellung 4 des Terpineolhydroxyles wurde erschüttert, als im Jahre 1894 G. Wagner das Ergebnis

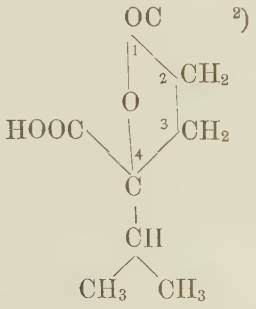
---

1) Ber. 26, 2267.

seiner Arbeiten über die Oxydation cyklischer Verbindungen[1]) veröffentlichte und daran eine Reihe theoretischer Schlussfolgerungen über die Konstitution der Hauptrepräsentanten der Terpenreihe knüpfte, ohne jedoch experimentelle Beweise über die Richtigkeit seiner neu aufgestellten Formeln zu bringen. Dieser letzteren Aufgabe haben sich seitdem Wallach, Tiemann & Semmler und Baeyer mit Erfolg unterzogen. Es sei mir erlaubt, auch auf diese Arbeiten etwas näher einzugehen.

Wagner oxydierte das mit dem Pinen und Terpineol eng verwandte Pinol mit Kaliumpermanganat und gelangte über einige Zwischenprodukte schliesslich zur Terpenylsäure, deren Bildung schon oft bei in der Terpenreihe vorgenommenen Oxydationen beobachtet worden war.

Man hatte früher angenommen, die Terpenylsäure sei eine Isopropylglutolaktonsäure von folgender Struktur:



[2])

Diese Formel der Terpenylsäure entspricht auch ihrer Bildungsweise aus Terpineol, wenn man bei letzterem die Hydroxylgruppe in 4 annimmt.

Nun hatten Fittig und A. Wolff[3]) die Giltigkeit dieser Formel in einer exakten Arbeit widerlegt, andrerseits hatte Schryver[4]) die schon von Tiemann[5]) ausgesprochene Vermutung, die Terpenylsäure sei das Lakton einer Oxyisopropylglutarsäure von der Struktur

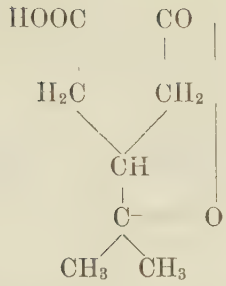
1) Ber. 27, 1636 und 2270 und Warschau 1894.

2) Ich schreibe alle Formeln der aliphatischen Oxydationsprodukte in dieser Form, um ihren Zusammenhang mit den cyklischen Substanzen besser zu kennzeichnen

3) Dessen Inauguraldissertation Strassburg 1894.

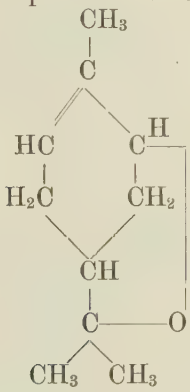
4) Journ. Chem. Soc. 1893, 1327.

5) Annalen 259, 322.

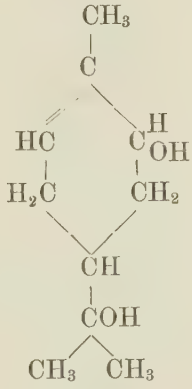


im vollsten Masse bestätigt.

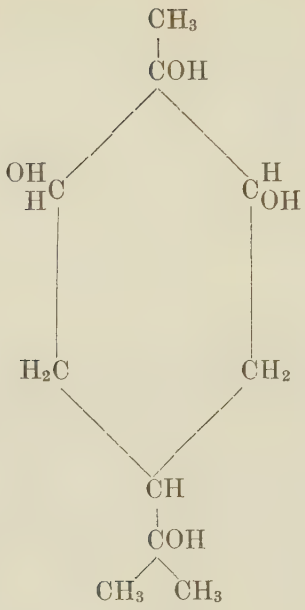
Die Terpenylsäure bot also ein bequemes Mittel, auf die Konstitution der ursprünglichen Substanzen, aus denen sie gebildet war, zu schliessen. Man hatte sich dieses Mittels auch schon bedient, allein die früheren, daraus gezogenen Schlüsse waren insofern nicht ganz einwandsfrei, als gerade im Terpengebiete bei der Anwendung von Oxydationsmitteln, wie überhaupt unter dem Einfluss der Wärme und stark wirkender Reagentien zahlreiche Umlagerungen und Wanderungen von Doppelbindungen im Molekül beobachtet worden waren. Die infolgedessen gehegten Bedenken wusste nun Wagner dadurch zu beseitigen, dass er unter äusserst gemässigten Oxydationsbedingungen arbeitete, bei welchen noch niemals Umlagerungen wahrgenommen worden waren. Er oxydierte Pinol mit einer 1prozentigen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte und erhielt auch so als Endprodukt Terpenylsäure. Er nahm nun die oben angegebene Schryver'sche Terpenylsäureformel als richtig an und schloss von dieser auf die Konstitution des Pinols, des Pinolglycols, des Pinolhydrates und des Pinens. Aber er ging in seinen theoretischen Betrachtungen noch weiter und stellte insgesamt folgende neue Formeln für die Hauptglieder der Terpenreihe auf:



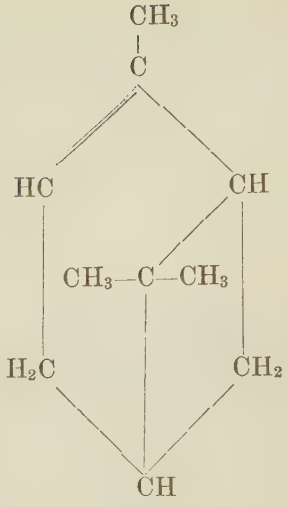
Pinol.



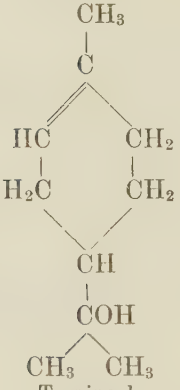
Pinolhydrat.



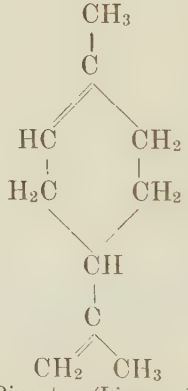
Pinolglycol.



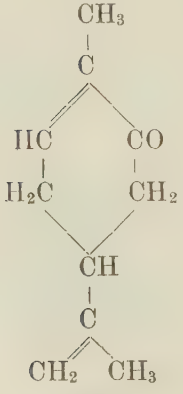
Pinen.



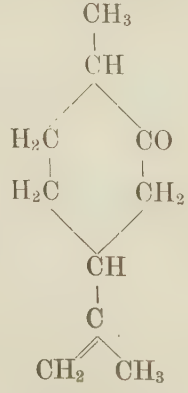
Terpineol.



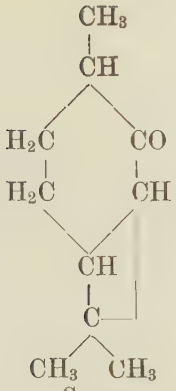
Dipenten (Limonen).



Carvon.



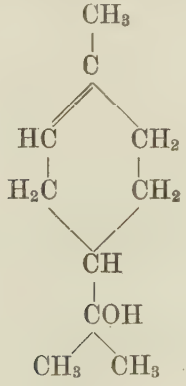
Dihydrocarvon.



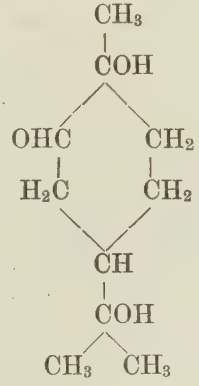
Caron.

Wie schon erwähnt, lieferten Wallach, Tiemann & Semmler und Baeyer durch ihre letzten Arbeiten die experimentellen Beweise für die Richtigkeit dieser Formeln.

Die Richtigkeit der neuen Terpineolformel wurde fast gleichzeitig von Wallach[1]) und von Tiemann & Semmler[2]) festgestellt. Beide gelangten bei der gemässigten Oxydation des Terpineols zunächst zu einem dreiwertigen Alkohol $C_{10}H_{20}O_3$, einem Trioxyhexahydrocymol, das bei weiterer Oxydation unter Sprengung des Cymolringes in ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ und endlich in Terpenylsäure überging. Dasselbe Ketolakton wurde auch von Tiemann & Semmler[3]) bei der Oxydation des Pinens erhalten. Die Bildung der Terpenylsäure lässt sich nur dann leicht erklären, wenn man für Terpineol die neue, oben angegebene Formel annimmt. Die Oxydation verläuft demnach nach Tiemann folgendermassen:

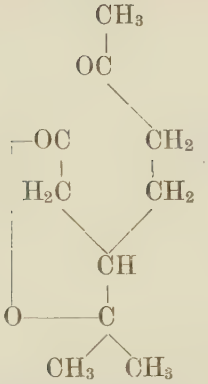


Terpineol.

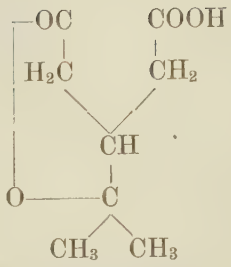


Trioxyhexahydrocymol.

1) Ber. 28, 1773.
2) Ber. 28. 1781.
3) Ber. 28, 1778.



Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$.



Terpenylsäure.

Diese Oxydationsreihe ist für die vorliegende Arbeit deshalb von Interesse, da die letzten drei Glieder — das Trioxyhexahydrocymol und das Ketolakton in ihrer aktiven Form — das Endergebnis der folgenden Versuche bilden. Auf die Wichtigkeit der gewonnenen Überzeugung, dass im Terpineol das Hydroxyl nicht in 4, sondern in 8 steht, habe ich bereits oben hingewiesen.

Durch ihre weiteren Arbeiten,[1]) auf die ich hier nicht weiter eingehen will, bestätigten Tiemann & Semmler auch die Richtigkeit der von Wagner aufgestellten Formeln für Dipenten (Limonen), Carvon und Dihydrocarvon. Indessen konnten sie sich auf Grund ihrer Untersuchungen mit der Wagner'schen Pinenformel nicht einverstanden erklären. Die Beweisführung für die Richtigkeit der letzteren Formel hat nun Baeyer in Angriff genommen und durch seine letzten erfolgreichen Arbeiten[2]) gezeigt, dass auch sie für alle mit dem Pinen angestellten Reaktionen die beste und einwandfreieste Erklärung gibt. Er gelangte durch gemässigte Oxydation zu verschiedenen Säuren, in denen der Tetramethylenring unverändert erhalten ist, und die er durch Umlagerung teils in das oben angeführte Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, teils in die bekannte Terpenylsäure, teils in Homoterpenylsäure überführen konnte. Ebenso bestätigen seine bis jetzt mit dem Caron vorgenommenen Experimentaluntersuchungen die Wagner'sche Formel immer mehr.

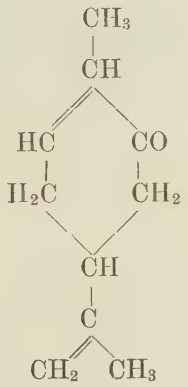
Baeyer hatte das Caron durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dihydrobromcarvonhydrobromid als ein Öl erhalten, das gegen

1) Ber. 28, 2141.
2) Ber. 29, 3, 326, 1907, 1923.
3) Ber. 27, 1916.

Kaliumpermanganat vollkommen beständig war, also keine Aethylenbindung enthielt. Er hatte schon vor der Veröffentlichung der Arbeiten Wagners die Ansicht ausgesprochen, dass im Caron eine dem Trimethylenring ähnliche Bindung vorhanden sein müsse, die leicht gesprengt werden könnte. Sicher stellte er fest,[1]) dass das Wasserstoffatom in 1 im Caron unverändert erhalten ist, dieses also an der Bildung des Ringes unbeteiligt sei. Durch seine weiteren Untersuchungen über die Sprengbarkeit dieses Ringes im Caron selbst, sowie in der Caronbisnitrosylsäure begann er dann das Vorhandensein eines Trimethylenringes nachzuweisen. All die angestellten Reaktionen bestätigen die neue Caronformel im vollsten Masse.[2])

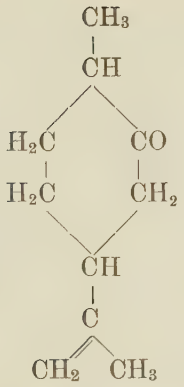
Die auf Baeyers Veranlassung unternommenen und im Vorliegenden beschriebenen Arbeiten erklären sich auf Grund dieser neuen Theorien über die Konstitution des Carvons und des Carons gleichfalls leicht und sollen für die Richtigkeit derselben einen weiteren Anhaltspunkt liefern.

Als Ausgangsmaterial diente das d-Carvol, dem nach der neuen Theorie die Formel[3])

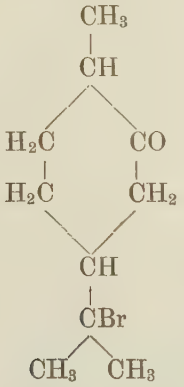


zukommt. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali nach Wallachs Vorschrift[4]) wird die im Kern befindliche Aethylenbindung zunächst gesprengt[5]) und man gelangt zum Dihydrocarvon von folgender Konstitution:

1) Ber. 28, 1598.
2) Ber. 29, 3.
3) Ber. 28, 2145.
4) Ann. 279, 377.
5) Ber. 28, 2141.



Lagert man nun an dieses Dihydrocarvon Bromwasserstoff an, so wird auch die Doppelbindung zwischen 8 und 9 gelöst und man erhält eine gesättigte Verbindung. Hierbei geht das Bromatom erfahrungsgemäss immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches den wenigsten Wasserstoff gebunden hält, in diesem Falle also an das quaterniär gebundene Kohlenstoffatom 8. Die tertiäre Stellung des Broms wurde bereits von Baeyer[1]) dadurch bewiesen, dass er dasselbe durch Hydroxyl ersetzte und dadurch einen tertiären Alkohol erhielt. Das entstehende Dihydrocarvonhydrobromid hat somit die Konstitution:

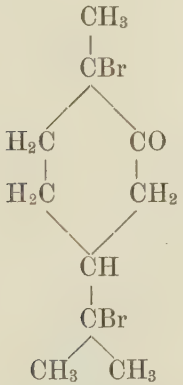


Lässt man auf dieses Dihydrocarvonhydrobromid ein Molekül Brom einwirken, so findet unter Bromwasserstoffentwicklung Substitution statt. Nach allen bisher gemachten Beobachtungen tritt das neu eintretende Brom wiederum am leichtesten an tertiär gebundene Kohlenstoffatome. In dem entstehenden Dibromid sind also beide Bromatome tertiär

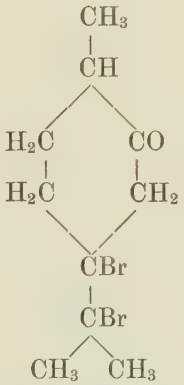
1) Ber. 28, 1589.

gebunden. Der Beweis dafür wird im Verlauf dieser Arbeit noch dadurch erbracht, dass es leicht gelingt, den aus diesem Dibromid durch Ersatz beider Bromatome durch Hydroxyl erhaltenen zweiwertigen Alkohol (Ketoterpin) durch Bromwasserstoff leicht wieder in das ursprüngliche Dibromid zu verwandeln. Diese Fähigkeit, leicht mit Bromwasserstoff zu reagieren, kommt aber, wie Baeyer[1]) gezeigt hat, nur tertiären Alkoholen zu. Im Dihydrocarvonhydrobromid sind nun noch zwei tertiäre Kohlenstoffatome vorhanden: 1 und 4. Käme das neue Bromatom in 4 zu stehen, so wären beide Bromatome benachbart, das entstehende Dibromid entspräche also dem Bromadditionsprodukt einer doppelten Bindung. Solche Bromide geben nun nach zahlreich in der Klasse der ungesättigten Säuren gemachten Beobachtungen bei ihrer Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig das Brom unter Erwärmung und Bildung einer doppelten Bindung sofort wieder ab. Da diese Beobachtung bei dem vorliegenden Dibromid nicht gemacht werden konnte, so ist die Stellung des zweiten Bromatomes in 4 unwahrscheinlich. Seine Stellung in 1 ist dagegen schon deshalb eher annehmbar, da das dem Carbonyl benachbarte Wasserstoff 1 erfahrungsgemäss weit labiler und reaktionsfähiger ist als dasjenige in 4. Sie wird aber des Weiteren durch den Verlauf der vorliegenden Arbeit (die Bildung des Ketolaktons $C_{10}H_{16}O_3$ und der Terpenylsäure) noch strikter bewiesen werden. Von den beiden für das entstehende Bromdihydrocarvonhydrobromid möglichen Formeln:

I.



II.



können wir also die Formel I als die richtige annehmen.

1) Ber. 26, 2269.

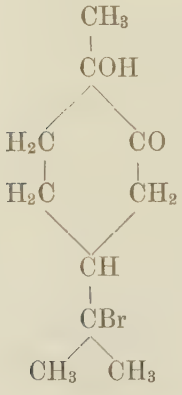
Einwirkung von Alkali auf Bromdihydrocarvonhydrobromid.
(Bildung von Oxydihydrocarvonhydrobromid.)

Schüttelt man das Bromdihydrocarvonhydrobromid (Dibromtetrahydrocarvon) in ätherischer Lösung längere Zeit mit wässerigem Alkali, so bildet sich die Natriumverbindung einer noch bromhaltigen Substanz in Form von weissen, in Äther und Natronlauge unlöslichen Blättchen. Dieselbe zersetzt sich indes nach dem Absaugen der Flüssigkeiten rasch unter Gelbfärbung und konnte deshalb nicht analysiert werden. Etwas beständiger ist die Substanz, welche man erhält, wenn man die Natriumverbindung nach dem Absaugen sofort mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion anreibt und den gebildeten Krystallbrei rasch mit Äther aufnimmt. Beim Verdunsten des Äthers erhält man den Körper in schönen Krystallen. Derselbe ist noch bromhaltig und gegen Kaliumpermanganat beständig. Eine Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{17}O_2Br$.

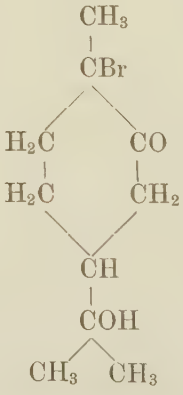
Es ist also in dem Dibromid ein Bromatom durch Hydroxyl ersetzt worden nach der Gleichung $C_{10}H_{16}OBr_2 + NaOH = C_{10}H_{17}O_2Br + NaBr$.

Für das entstehende Oxybromtetrahydrocarvon sind nun zwei Formeln möglich, je nachdem das dem Carbonyl benachbarte Brom 1 oder das in der Isopropylgruppe in 8 sich befindliche Bromatom durch Hydroxyl ersetzt wird:

I.

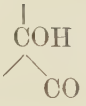


II.



Wie schon erwähnt, ist im allgemeinen das dem Carbonyl benachbarte in 1 sich befindliche Wasserstoffatom bezüglich dessen

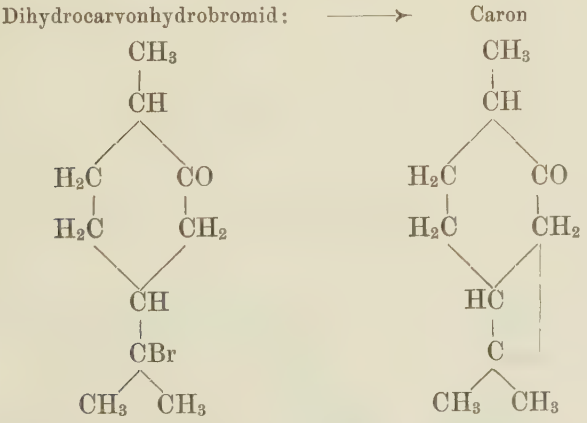
Substitut lockerer gebunden, also reaktionsfähiger. Vor allem aber spricht für die Gruppierung



die schwache Säurenatur sowohl des Oxybromides selbst, als auch die des daraus entstehenden Oxycarons und Ketoterpins (siehe unten), welche sämtlich schon mit wässrigem Alkali krystallisierende Natriumverbindungen geben. Die Bildungsfähigkeit der letzteren wäre wohl ausgeschlossen, wenn sich das Hydroxyl in 8 befände. Für die Formel I spricht endlich auch das Verhalten des Oxybromides gegen methylalkoholisches Kali.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Oxybromtetrahydrocarvon.
(Bildung von Oxycaron.)

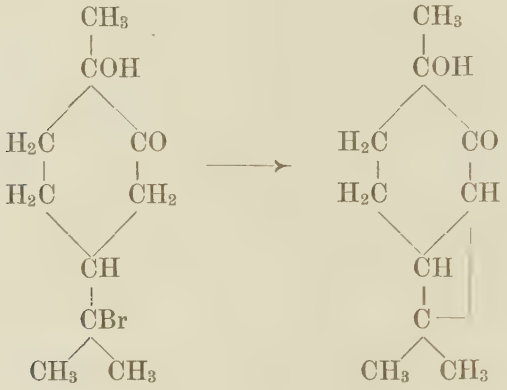
Baeyer erhielt (pag. 14) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dihydrocarvonhydrobromid ein gegen Kaliumpermanganat gesättigtes Öl, das er Caron nannte. Die Bildung desselben verläuft nach der neuen Theorie folgendermassen:



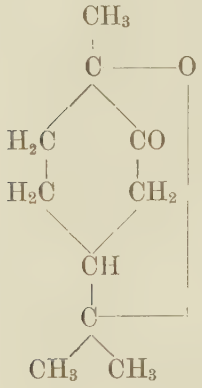
Lässt man nun auf das oben erhaltene Oxybromtetrahydrocarvon methylalkoholisches Kali einwirken, so spaltet sich ebenfalls Bromwasserstoff ab und es entsteht ein gegen Kaliumpermanganat gesättigtes farbloses Öl. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$. Fasst

man nun nochmals beide für das Oxybromtetrahydrocarvon aufgestellten Formeln ins Ange, so kann die Abspaltung von Bromwasserstoff in demselben nach folgender Weise verlaufen.

a) Nach Formel I.

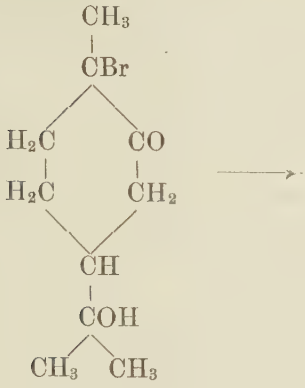


II.

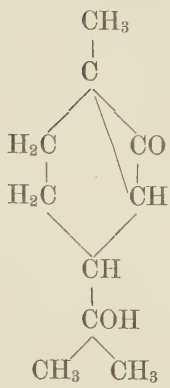


Die Wasserstoffatome in 4, 9 und 10 sind deshalb bei der Reaktion ausgeschlossen, da mit ihnen Doppelbindungen entstehen würden. Die Wasserstoffe in 5 und 6, sowie in 7, stehen dem Carbonyl zu ferne, sind also nicht so reaktionsfähig wie die in 1 und 3. Ausserdem befinden sie sich zum Brom teilweise (5, 7) in einer für eine Reaktion wenig günstigen Stellung (β und ε-Stellung). Aus demselben Grunde sind auch nur für die Formel II des Oxybromides die folgenden Reaktionsmöglichkeiten inbetracht zu ziehen.

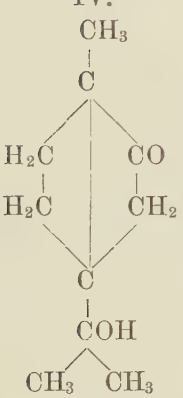
b) Nach Formel II.



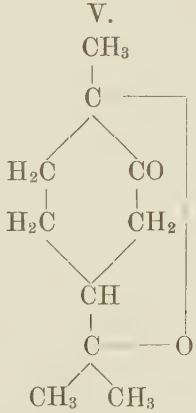
III.



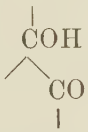
IV.



V.



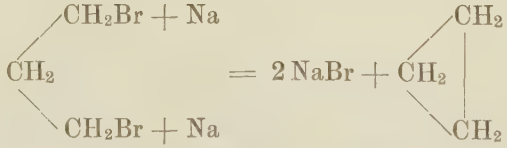
Wenden wir uns zunächst zu letzteren Formeln. Die Formeln III und IV sind aus folgendem Grunde unwahrscheinlich. Das durch die Bromwasserstoffabspaltung entstehende Öl gibt mit wässerigem Alkali gleich dem Oxybromtetrahydrocarvon eine krystallisierende Alkaliverbindung, zeigt also schwachen Säurecharakter. Bei der vom Carbonyl entfernten Stellung des Hydroxyles in 8 ist dies weniger erklärlich als bei der Gruppierung



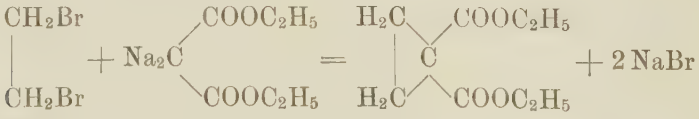
wie sie in Formel I noch erhalten ist. Nimmtman ferner an, dass die Bromwasserstoffabspaltung ganz analog wie bei der Caronbildung verläuft, dass also in der That ein einmal hydroxyliertes Caron entsteht, so ist Formel III

und IV ebenfalls unmöglich; denn Baeyer hat bestimmt nachgewiesen[1]) dass im Caron das Wasserstoffatom in 1 besteht, also an der Ringbildung unbeteiligt ist. Die wirkliche Verwandtschaft des entstehenden Öles mit dem Caron wäre erst dann einwandsfrei erwiesen, wenn es gelänge, entweder das Öl durch Eliminierung der Hydroxylgruppe in Caron, oder letzteres durch direkte Einführung von Hydroxyl in ein Oxycaron zu verwandeln, das mit dem aus dem Oxybromtetrahydrocarvon erhaltenen identisch wäre. Die Formel V ist identisch mit II; sie entspricht der Konstitution eines Ketocineols. Für das vorliegende Öl ist sie deshalb unmöglich, weil in ihr eine freie Hydroxylgruppe nicht mehr vorhanden ist. Nun bildet das Öl nicht nur eine Natriumverbindung, sondern es reagiert auch mit Phenylisocyanat und bildet mit ihm ein Urethan, was für das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyles charakteristisch ist. Es bleibt also als wahrscheinlichste Formel Formel I, die den Namen „Oxycaron" für das entstehende Öl auch rechtfertigt. Es erfolgt also die Bromwasserstoffspaltung ebenfalls analog dem Caron unter Trimethylenringbildung.

Die leicht vor sich gehende Schliessung zu einem Trimethylenring durch einfache Abspaltung von Bromwasserstoff mittels alkoholischen Kalis erscheint nach Baeyers Spannungstheorie[2]) wenig glaubwürdig. Jedoch sind in den früheren Jahren ähnlich leichte Trimethylenringschliessungen erzielt worden. Ich erinnere an die Bildung des Trimethylens selbst aus Trimethylendibromid und Natrium durch A. Freund[3]):



ferner an die Darstellung der Trimethylendicarbonsäure (Vinaconsäure) aus Natriummalonsäureester und Äthylenbromid durch Fittig und Roeder[4]) und Perkin jr.[5])

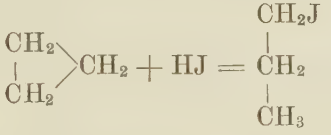


1) Ber. 28, 1598.
2) Ber. 18, 2277.
3) Journ. pr. chem. (1882) 26, 367; s. a. Gustavson J., ebenda 36, 300.
4) Annalen 227, 13.
5) Ber. 17, 323 u. Journ. of chem. Society 47 (1885) 801 ff.

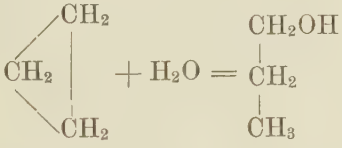
sowie an die Darstellung der anderen Trimethylenpolycarbonsäuren durch ähnliche Säureestersynthesen.[1]) Die Bildung des Trimethylenringes im Oxycaron wie im Caron steht also nicht als analogielose Reaktion da. Dass das Oxycaron die Ketongruppe noch unverändert enthält, beweist die Bildung eines Oxims, eines Semicarbazons und eines Phenylhydrazons.

Sprengung des Trimethylenringes im Oxycaron.

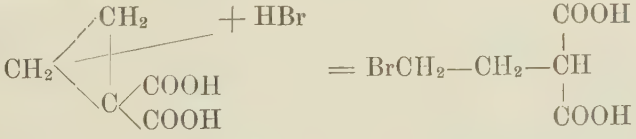
Der Trimethylenring im Oxycaron wird mit derselben Leichtigkeit, mit der er entsteht, wieder gesprengt. Er gleicht in dieser Beziehung dem Verhalten vieler anderer einen Trimethylenring enthaltenden Gebilde, wie dem Caron selbst. So bemerkte schon A. Freund,[2]) dass Trimethylen durch rauchende Jodwasserstoffsäure leicht gespalten wurde:



J. Gustavson[3]) erhielt durch Destillation des Trimethylens mit verdünnter Schwefelsäure primären Propylalkohol.

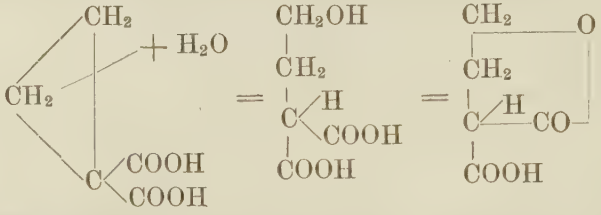


Fittig und Roeder[4]) stellten durch Behandeln ihrer Vinaconsäure, die sich später mit der von Perkin jr.[5]) erhaltenen Trimethylendicarbonsäure völlig identisch erwies, mit Bromwasserstoff eine Bromäthylmalonsäure nach folgender Gleichung dar:



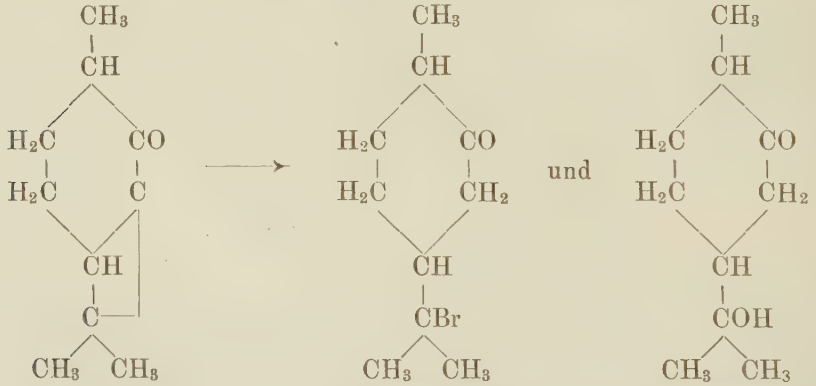
1) Annalen 256, 193. Ber. 17, 1185.
2) Journ. prakt. Chem. (1882) 26, 371.
3) Journ. prakt. Chem. (1887) 36, 301.
4) Annalen 227, 18 ff.
5) Ber. 27, 54, Journ. of chem. Soc. 47 (1885) 801 ff.

Die gleiche Spaltung beobachtete Perkin jr.[1]). Ferner erhielten Fittig und Roeder beim Erwärmen der Vinaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure das Lacton einer Carbobutyrolactonsäure:



Der Trimethylenring wird also durch Aufnahme von Halogenwasserstoff oder Wasser leicht gesprengt. Sowohl Caron, als auch Oxycaron verhalten sich gegen Halogenwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure ganz analog.

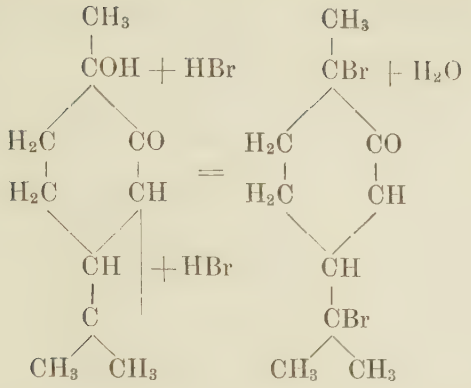
a) Sprengung durch Halogenwasserstoff. Baeyer[2]) erhielt bei der Behandlung des Carons mit Bromwasserstoff die Muttersubstanz des Carons, das Dihydrocarvonhydrobromid zurück; ebenso erhielt er durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte unter Ringspaltung Oxytetrahydrocarvon:



Caron. Dihydrocarvonhydrobromid. Oxytetrahydrocarvon.

Behandelt man nun Oxycaron mit Bromwasserstoffeisessig, so wird der Trimethylenring ebenfalls leicht unter Bromwasserstoffanlagerung gespalten. Da sich aber im Oxycaron ausserdem noch eine tertiäre Alkoholgruppe befindet, die bekanntlich ebenfalls leicht mit Bromwasserstoff reagiert, so muss letzterer gleichzeitig substituierend auf dieselbe wirken. In der That entsteht ein Dibromid nach der Gleichung:

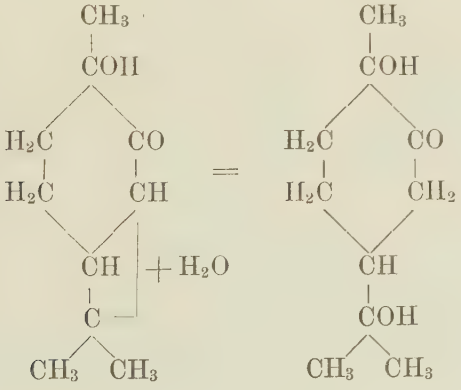
1) Ber. 17, 325.
2) Ber. 29, 6.



Dieses Dibromid ist identisch mit dem schon von Wallach erhaltenen Bromdihydrocarvonhydrobromid, das zur Darstellung des Oxycarons diente. Es wurde durch Krystallform, Löslichkeit und den Schmelzpunkt 70—72° identifiziert.

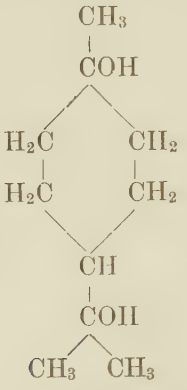
In gleicher Weise wirkt Chlorwasserstoffeisessig; es bildet sich ein entsprechendes Dichlorid. Dasselbe zeigt den Schmelzpunkt 41—42°, ist also identisch mit dem Dichlorid, welches Baeyer bei der Spaltung des Bisnitrosocarons mittels Salzsäure erhalten hatte.[1])

b) Sprengung mit verdünnter Schwefelsäure (Bildung von Ketoterpin). Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Oxycaron erfolgt wie beim Caron hydrolytische Sprengung des Trimethylenringes nach der Gleichung:



3) Ber. 28, 1596.

Es bildet sich ein zweiwertiger Ketonalkohol, der mit dem Terpin, dem die Formel

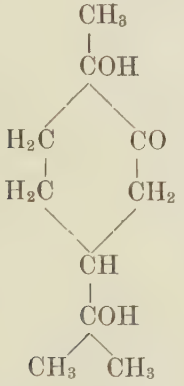


zukommt, zu vergleichen ist und insofern als „Ketoterpin“ bezeichnet werden kann. Das erhaltene Ketoterpin erhält man aus Äther in schönen Krystallen; es ist gegen Kaliumpermanganat beständig. Das Vorhandensein einer Ketongruppe wurde durch die Darstellung seines Oxims und Semicarbazones bewiesen. Seine Zugehörigkeit zur Carvolreihe zeigte es durch sein Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch es Carvacrol bildet, das durch seinen Siedepunkt und die Darstellung seiner Nitrosoverbindung charakterisiert wurde. Versuche, gut krystallisierende Acetyl-, Benzoyl- oder ähnliche Verbindungen des Ketoterpins zu erhalten, die dessen Alkoholnatur bestätigen sollten, führten zu keinem Resultat. Das Vorhandensein zweier tertiärer Alkoholgruppen wird wohl durch seine leichte Überführbarkeit in das auch aus dem Oxycaron erhaltene Dibromid von Wallach mit dem Schmelzpunkt 70—72° und in das entsprechende Dichlorid Baeyers vom Schmelzpunkt 42° durch Bromwasserstoff- bezüglich Chlorwasserstoffeisessig bestätigt. Seinen schwachen Säurecharakter verrät es durch die Bildung einer krystallisierenden Alkaliverbindung. Eine Analyse der letzteren ergab, dass nur ein Hydroxyl fähig ist, Alkali zu binden. Das Carbonyl in 2 verleiht also nur dem ihm benachbarten in 1 stehenden Hydroxyl saure Eigenschaften und ist diese Thatsache ein neuer Beweis, dass auch im Oxycaron und und im Oxydihydrocarvonhydrobromid die Hydroxylgruppe in 1 steht.

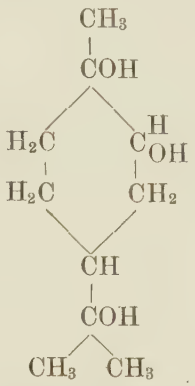
Zu bemerken ist noch, dass Ketoterpin auch aus letzterem Oxybromid direkt entsteht, wenn man dasselbe längere Zeit mit Wasser oder besser verdünnter Schwefelsäure schüttelt. Es tritt hierbei einfach Hydroxyl an die Stelle des zweiten in 8 stehenden Bromatomes.

Verhalten des Ketoterpins bei der Reduktion und darauffolgenden Oxydation.

Das Ketoterpin muss bei der Reduktion analog dem Verhalten anderer Ketone ein Trioxyhexahydrocymol geben.



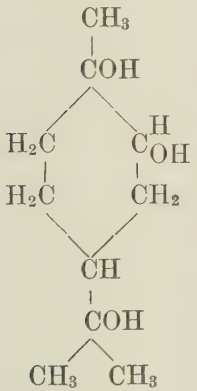
Ketoterpin.



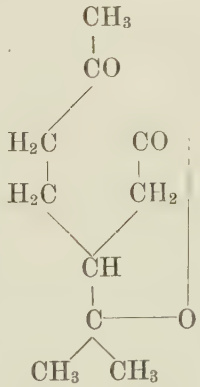
Trioxyhexahydrocymol.

Wie ersichtlich ist, hat dieses Trioxyhexahydrocymol dieselbe Konstitution wie das von Wallach und von Tiemann & Semmler durch Oxydation des Terpineols erhaltene (vergl. pag. 13 f.)

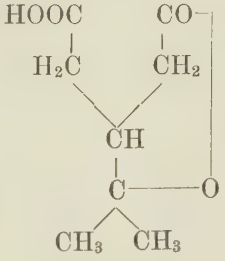
Dieses Trioxyhexahydrocymol muss aber, wenn es mit letzterem identisch ist, auch das gleiche Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ und schliesslich Terpenylsäure geben:



Trioxyhexahydrocymol.



Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$.



Terpenylsäure.

Reduziert man nun Ketoterpin mit Natrium und Alkohol, so erhält man in der That eine krystallisierende Substanz, deren Analyse

auf die Formel $C_{10}H_{20}O_3$ stimmt, die aber einen niedrigeren Schmelzpunkt als das von Wallach erhaltene Trioxyhexahydrocymol hat. Mit letzterem zeigt sie hingegen folgende übereinstimmende Reaktionen[1]):

1. Beide Substanzen geben bei der Behandlung mit Brom und Alkali eine Abscheidung von Tetrabromkohlenstoff und Bromoform.

2. Beide zersetzen sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines vollständig gleich angenehm riechenden Öles.

3. Beide entwickeln mit Phosphorpentachlorid Salzsäuregas unter Bildung eines angenehm riechenden Öles.

4. Beide geben bei der Oxydation zunächst ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ und schliesslich Terpenylsäure.

Das aus dem Ketoterpin durch Reduktion und darauffolgende Oxydation erhaltene Ketolakton hatte aber gleichfalls einen niedrigeren Schmelzpunkt als das von Wallach dargestellte, sein Verhalten gegen Lösungsmittel, Bromnatron, und alkalische Permanganatlösung (siehe unten) war überdies das gleiche, wie das des Wallach'schen Ketolaktons. Es lag daher die Vermutung nahe, dass hier eine optische Isomerie vorlag. In der That ergab eine optische Untersuchung beider Substanzen, dass dieselben im Gegensatz zu den optisch-inaktiven Wallach'schen Körpern die Ebene des polarisierten Lichtes drehten.

Um endgiltig zu entscheiden, ob hier wirklich eine optische Isomerie vorlag, wurde inaktives Ketoterpin aus inaktivem Dihydrocarvon dargestellt und dasselbe der Reduktion und darauffolgenden Oxydation unterworfen. In der That gelangte man zu einem Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, das sowohl dieselben Eigenschaften, als auch denselben Schmelzpunkt wie das aus Terpineol erhaltene hatte. Der Schmelzpunkt des entsprechenden inaktiven Trioxyhexahydrocymols konnte leider nicht auf die Höhe des Schmelzpunktes des von Wallach erhaltenen Körpers gebracht werden, da nur sehr wenig Material zur Verfügung stand und das Trioxyhexahydrocymol ohne Destillation im Vakuum sehr schwer rein zu erhalten ist. Indessen genügt der Nachweis der Identität beider Ketolaktone und ihre gleiche Umwandlung in Terpenylsäure, um festzustellen, dass man es hier mit optisch Isomeren zu thun hat. Bei der Oxydation des aktiven Ketolaktons

1) Ann. 275, 152.

gelangt man natürlich auch zur inaktiven Terpenylsäure, da ja bei letzterer kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr vorhanden, also die Möglichkeit einer optischen Aktivität ausgeschlossen ist.

Oxydation des Oxycarons.

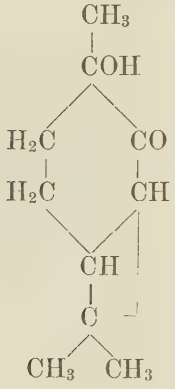
Bei der Oxydation des Oxycarons mit Chromsäure wird sogleich das aus Ketoterpin erhaltene aktive Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Überführung in Terpenylsäure identifiziert wurde. Es ist wohl kaum anzunehmen, dass hierbei der Trimethylenring zuerst unter Ketoterpinbildung hydrolytisch gespalten wird und dann erst Oxydation erfolgt, da bei der Oxydation des Ketoterpins selbst mit Chromsäure kein krystallisierendes Produkt isoliert werden konnte.

Reduktion des Oxycarons.

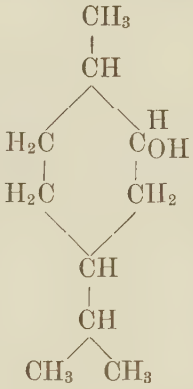
Wenn man Oxycaron mit Natrium und Alkohol reduziert, so erhält man ein stark nach Tetrahydrocarveol riechendes Öl, das mit Phenylhydrazin keine Teilung mehr gibt. Die Ketongruppe ist also zu einer sekundären Alkoholgruppe reduziert.

Das Öl ist nach der Destillation im Vakuum farblos und zähflüssig. Nach der Oxydation mit Beckmann'scher Mischung erhält man daraus ein stark nach Tetrahydrocarvon riechendes Öl, das mit Natriumbisulfit eine krystallisierende Verbindung gibt und daraus durch Natriumkarbonat wieder abgeschieden werden kann. Die so gereinigte Verbindung gibt mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 172—180°; der Schmelzpunkt konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht erhöht werden. Der Schmelzpunkt des aktiven Tetrahydrocarvonsemicarbazones liegt bei 190°. Da das aus Oxycaron durch Reduktion und Oxydation erhaltene Keton ebenfalls optisch aktiv ist, so müsste sein Semicarbazon denselben Schmelzpunkt haben, wenn wirklich Tetrahydrocarvon vorläge. Wahrscheinlich bewirkt das Entstehen mehrerer Isomeren bei der Darstellung des Semicarbazons oder eine teilweise Inaktivierung bei der Reduktion des Oxycarons die Schwierigkeit, das Semicarbazon auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen. Entsteht wirklich bei der Reduktion Tetrahydrocarveol, was, nach dem Auftreten des charakteristischen Geruchs sowohl des Alkoholes als auch des Ketones zu urteilen, ziemlich wahrscheinlich ist, so verläuft die Reaktion in der Weise, dass gleichzeitig mit der Reduktion der

Ketongruppe das Hydroxyl des Oxycarons durch Wasserstoff ersetzt und der Trimethylenring durch Wasserstoffanlagerung gesprengt wird:



Oxycaron.

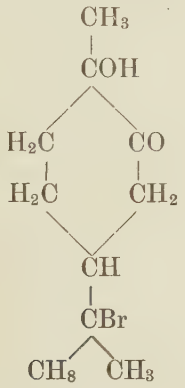


Tetrahydrocarveol.

Experimenteller Teil.

Das zur Darstellung des Ausgangsmateriales dienende d-Carvol war von der Firma Schimmel & Co., Leipzig, bezogen. Die Darstellung des Bromdihydrocarvonhydrobromides erfolgte nach den von Wallach angegebenen Methoden.[1])

Darstellung des Oxydihydrocarvonhydrobromides.



Baeyer[2]) erhielt durch Schütteln einer alkoholischen Lösung des Bromdihydrocarvonhydrobromides mit wässriger Natronlauge die Natriumverbindung des Oxycarons und daraus das Oxycaron selbst; daraus stellte er durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure das Ketoterpin dar. Da das auf diesem Wege gewonnene Oxycaron bei der Destillation im Vakuum nicht innerhalb weniger Grade destillierte und sich als unrein erwies, suchte ich auf anderem Wege zu reinem Oxycaron zu gelangen: Ich schüttelte eine ätherische Lösung des Oxydihydrocarvonhydrobromides mit wässriger Natronlauge nach folgender Methode:

---

1) Ann. 279, 377 und Ann. 279, 389.

2) Ber. 29, 17.

Je 37 g Dibromid wurden in der doppelten Menge Äther gelöst, dazu die zehnfache Menge einer wässrigen Natronlauge vom sp. G. 1,23 gegeben und dies in einer Pulverflasche von 1 Liter Inhalt kräftig durchgeschüttelt.

Nach etwa 10 Minuten bildeten sich blättrige Krystalle, die sich rasch vermehrten. Da sich Äther und Natronlauge beim Schütteln erwärmten, war mehrmalige Kühlung des Gefässes mit kaltem Wasser erforderlich. Das Schütteln wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe des Äthers nach dem Verdunsten kein krystallisierendes Dibromid mehr hinterliess und beim Schütteln mit neuer Natronlauge keine Krystallabscheidung mehr erfolgte. Die ganze Reaktion erforderte ca. 1 Stunde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Öl, das sich nach mehreren Tagen unter Braunfärbung zersetzte; ebenso verhielt es sich bei der Destillation.

Die erhaltene Natriumverbindung wurde auf einer Nutsche, deren Löcher mit einer Asbestschicht als Filter verkleidet waren, abgesaugt. Schon beim Trocknen auf Thon zersetzte sie sich rasch, so dass sie vorteilhaft ohne vorheriges Trocknen weiter verarbeitet wurde.

Ich vermutete in der erhaltenen Substanz die Natriumverbindung des Oxycarons oder des Ketoterpins. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte sie sich sehr schwer unter allmählicher Lösung. Nach dem Ausäthern dieser Lösung hinterblieb beim Verdunsten des Äthers zwar ein allmählich krystallisierendes Öl, das sich später als Ketoterpin erwies und mit konzentrierter Natronlauge ebenfalls eine krystallisierende Natriumverbindung ergab; jedoch wurde letztere durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure ungemein leicht zersetzt. Dieser Umstand rechtfertigte die Vermutung, dass die zuletzt erhaltene Natriumverbindung mit der aus dem Dibromid erhaltenen nicht identisch sei, sondern dass diese letztere die eines Zwischenproduktes, etwa eines Oxybromides sein müsse. Diese Vermutung bestätigte sich. Als ich die in Äther unlösliche aus dem Dibromid erhaltene Natriumverbindung mit nur so viel Schwefelsäure versetzte, als gerade zur Neutralisierung der noch mechanisch anhaftenden Natronlauge und zur Zersetzung der Natriumverbindung selbst nötig war, und dann den so erhaltenen Krystallbrei mit Äther durchschüttelte, lösten sich die Krystalle vollkommen leicht im Äther und krystallisierten beim Verdunsten desselben in schönen Prismen wieder aus. Sie erwiesen sich als bromhaltig. Die beste Ausbeute wurde nach folgender Methode erhalten: Die aus 37 g Dibromid erhaltene Natriumverbindung wurde in einer Reibschale mit 70 g einer 35prozentigen Schwefelsäure angerieben und die sich bildenden Krystalle rasch abgesaugt und auf

Thon getrocknet. Die Krystalle wurden hierauf in Äther gelöst, um sie von der mechanisch noch anhaftenden Schwefelsäure zu befreien, und der Äther verdunstet. Es wurden auf diese Weise 16,5 g der neuen Substanz gewonnen. Dieses Oxydihydrocarvonhydrobromid oder Oxybromtetrahydrocarvon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es krystallisiert aus einem Gemisch von Amylen und Ligroin oder aus wasserfreiem Äther in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 69—72°. Zur Analyse wurde ein Teil in wasserfreiem Äther gelöst und unter einer Glocke im trocknen Luftstrom umkrystallisiert.

Analyse: I. 0,1827 g Substanz lieferten bei einer Brombestimmung nach Carius 0,1396 g AgBr = 0,0594 g Brom.

II. 0,1969 g Substanz gaben 0,1499 g AgBr = 0,0637 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Br$:	Gefunden:
32,13 % Br.	I. 32,51 % Br. II. 32,40 % Br.

Der etwas zu hoch gefundene Prozentgehalt rührt von einer geringen Beimengung an unverändertem Dibromid her, das von der Natriumverbindung mechanisch eingeschlossen wurde und durch Umkrystallisieren schwer vom Oxybromid zu trennen ist. Diese Verunreinigung wurde dadurch nachgewiesen, dass bei der Umwandlung des Oxybromides in Ketoterpin durch Wasser ein geringer, in Wasser unlöslicher Rückstand verblieb, der sich als Dibromid erwies. Da, wie schon erwähnt, das Oxybromid, wenn auch nur allmählich, durch verdünnte Schwefelsäure oder Wasser in Ketoterpin verwandelt wird, so war zu erwarten, dass letzteres in dem bei der Darstellung des Oxybromides aus seiner Natriumverbindung erhaltenen schwefelsauren Filtrat in geringer Menge enthalten sei. Die schwefelsaure Lösung wurde deshalb mit trockner Soda neutralisiert und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich am nächsten Morgen grosse Glaubersalzkrystalle abgeschieden. Die davon abgesaugte Mutterlauge wurde mit Ammonsulfat noch weiter gesättigt und 10 Mal ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 1,6 g eines bald krystallinisch erstarrenden Öles, das sich als unreines Ketoterpin erwies.

Verhalten des Oxydihydrocarvonhydrobromides.

Das Oxydihydrocarvonhydrobromid ist ein unbeständiger Körper. Schon beim Liegen an der Luft zersetzt er sich unter Braunfärbung (siehe unten); es tritt dabei ein schwacher Geruch nach Carvacrol auf. Gegen Kaliumpermanganat ist es ziemlich beständig. Es ist optisch

aktiv; eine 30proc. ätherische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes 9,57° nach links. Mit konzentrierter Natronlauge bildet es die äusserst unbeständige Natriumverbindung zurück. Mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure bildet es Ketoterpin, beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali Oxycaron (siehe diese).

Hochschmelzendes Oxybromid.

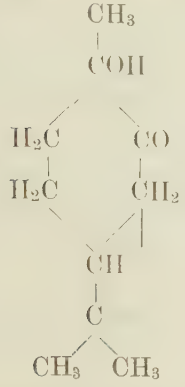
Bei dem Versuche, das Oxydihydrocarvonhydrobromid aus Methylalkohol umzukrystallisieren, zersetzte sich dasselbe teilweise. Nach dreimaligem Umkrystallisieren konnte man aus der braungefärbten Mutterlauge eine in Methylalkohol schwer lösliche, zwischen 130—133° schmelzende Substanz erhalten. Diese wurde aus Methylalkohol durch Ausspritzen mit Wasser umkrystallisiert und zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 136—138°. Beim langsamen Verdunsten der methylalkoholischen Lösung krystallisierte sie in grossen, vierseitigen Prismen mit etwas abgeschrägter Endfläche. Es scheint hier ein Isomeres des niedriger schmelzenden Bromdihydrocarvonhydrobromides vorzuliegen.

Analyse: 0,1753 g Substanz ergaben bei einer Brombestimmung nach Carius 0,1345 g AgBr = 0,0572 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Br$:	Gefunden:
32,13 % Br.	32,63 % Br.

Das hochschmelzende Oxybromid ist beständiger als das am Schmelzpunkt 69—72°. Es hält sein Brom sehr fest; erst längeres Kochen mit Natronlauge macht es bromfrei, jedoch wird es dabei weiter zersetzt. Durch Behandeln mit essigsaurem Silber wird leicht Brom abgespalten. Versuche, ein Phenylhydrazon zu erhalten, scheiterten: mit einer schwach essigsauren Phenylhydrazinlösung übergossen, verursachte das Oxybromid keine Trübung. Die Ausbeute an Material war zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Übrigens wurde dasselbe hochschmelzende Produkt auch in ebenso geringer Menge erhalten, wenn man das niedrig schmelzende Oxybromid längere Zeit an der Luft liegen liess, die zum Teil zersetzte Substanz dann in Methylalkohol löste und diese Lösung mit Wasser ausspritzte. Nach längerem Liegen zersetzt sich auch das hochschmelzende Oxybromid unter Braunfärbung.

Darstellung des Oxycarons.



13,5 g Oxydihydrocarvonhydrobromid vom Schmelzpunkt 69—72° wurden mit 1½ Molekül methylalkoholischem Kali (16,5 ccm eines methylalkoholischen Kalis, in dem 1 ccm 0,2828 g KOH entsprach) versetzt. Unter ziemlich starker Erwärmung bildete sich Bromkalium. Um letztere möglichst zu verhindern, wurde mit Wasser gekühlt. Als sich nach einigem Stehen eine ausgeätherte Probe als bromfrei erwies, wurde bis zur vollständigen Lösung des ausgeschiedenen Bromkaliums Wasser zugegeben. Dann wurde bis zur neutralen Reaktion Kohlensäure eingeleitet, das teilweise abgeschiedene Öl von der Flüssigkeit abgehoben und letztere noch 10 Mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde alsdann zum Zwecke der Reinigung von ungesättigten Beimengungen unter Eiskühlung und Zusatz von etwas Natriumbikarbonat so lange mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt, bis eine herausgenommene Probe des Oxycarons innerhalb zwei Minuten Permanganat nicht mehr entfärbte. Überschüssiges Permanganat und ausgeschiedener Braunstein wurden hierauf mit Natriumbisulfitlösung reduziert, der Äther wurde abgehoben, mehrmals mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Nacht mit trocknem Kaliumkarbonat getrocknet. Der Äther wurde hierauf auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter 19 mm Druck ging das Oxycaron bei 132—135° — die Hauptmenge zwischen 134—135° — als ein farb- und geruchloses, zähflüssiges Öl über, unter Zurücklassung eines nur geringen Destillationsrückstandes.

Die Ausbeute betrug 8 g = 88 % der Theorie.

Analyse: 0,2059 g Substanz ergaben 0,5383 g CO_2 und 0,1802 g H_2O = 0,1468 g C u. 0,0200 g H.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$:	Gefunden:
71,43 % C und 9,52 % H	71,30 % C und 9,71 % H

Verhalten des Oxycarons.

Das Oxycaron löst sich ziemlich leicht in Wasser. Gegen Kaliumpermanganat ist es beständig. Beim Durchschütteln mit konzentrierter Natronlauge gibt es eine krystallisierende Natriumverbindung, die auf Zusatz von Wasser, wie auch in den meisten Lösungsmitteln, wieder dissociiert. Diesen schwachen Säurecharakter zeigt es auch gegen äusserst empfindliches Lackmuspapier, das durch Oxycaron schwach rot gefärbt wird. Es ist optisch aktiv: eine Lösung von 2,7 g Oxycaron in der doppelten Gewichtsmenge Äther drehte die Ebene des polarisierten Lichtes bei 1 dcm Schichtendicke 32,66° nach rechts. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Erwärmung und bildet Ketoterpin (siehe dieses).

Oxim des Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit einer wässrigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, 1,5 g Natriumbicarbonat und so viel Alkohol zugesetzt, dass gerade völlige Lösung des Oxycarons eintrat. Nach eintägigem Stehen bildeten sich sehr schöne, grosse, glasglänzende Prismen, die sich allmählich vermehrten. Nach weiterem viertägigem Stehen wurde die Mutterlauge abfiltriert. Die Substanz wurde nach dem Trocknen auf Thon aus Äther umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt wurde bei 138° gefunden. Das Oxim ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroïn.

Analyse: 0,2080 g Substanz ergaben 0,4989 g CO_2 und 0,1763 g H_2O = 0,13606 g C und 0,0196 g H.

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
C 65,57 %	65,42 %
H 9,29	9,42

0,2420 g Substanz ergaben bei 717 mm Druck und 19° 17,2 ccm N = 0,01863 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N 7,65 %	7,70 %

Semicarbazon des Oxycarons.

Zu 1 g Oxycaron wurde eine Lösung von 2 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser und eine solche von 2 g Kaliumacetat in Alkohol gegeben, dann so viel Wasser zugefügt, bis alles

Oxycaron gelöst war. Nach drei Stunden erstarrte das Gemisch zu einer opalartigen Masse, die über Nacht krystallinisch wurde. Die Substanz wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Sie ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Ligroïn. Sie wurde aus Wasser, dem man einige Tropfen Alkohol zugesetzt hatte, über Schwefelsäure im Vakuum umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt man lange, asbestartige seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 197°. Auch aus Äther krystallisierte sie in langen, spiessigen Nadeln.

Analyse: 0,1555 g Substanz ergaben 0,3346 g CO_2 und 0,1212 g H_2O = 0,0913 g C und 0,0135 g H.

0,1190 g Substanz ergaben bei 10° und 715 mm Druck 19,8 ccm N = 0,0223 g N.

Berechnet für $C_{11}H_{19}N_2O_3$:	Gefunden:
C 58,67%	58,68%
H 8,44	8,66
N 18,67	18,73

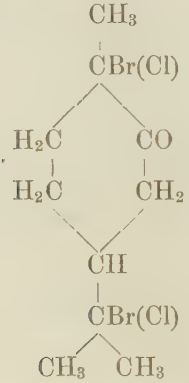
Phenylurethan des Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit der berechneten Menge (0,7 g) Phenylisocyanat in ein trocknes Reagensrohr eingeschmolzen. Nach mehrtägigem Stehen wurde das anfangs klare Gemisch trübe, dickflüssig und zäh, ohne jedoch krystallinisch zu erstarren. Nach vier Wochen wurde das Rohr geöffnet. Die amorphe, zähflüssige Masse wurde erst nach längerem Reiben mit dem Glasstab krystallinisch, erstarrte jedoch nicht ganz fest. Nach dem Lösen der Substanz in Alkohol erhielt man durch Aussprizen mit Wasser ein erst allmählich in Nadeln krystallisierendes Öl. Die Krystalle wurden abgesaugt, auf Thon getrocknet und dann noch zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden schön ausgebildete, vierseitige Prismen erhalten, die bei 190° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Methyl, Äthylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Ausbeute 0,9 g.

Analyse: 0,2152 g Substanz ergaben bei 20° und 719 mm Druck 10,0 ccm N = 0,0108 g N.

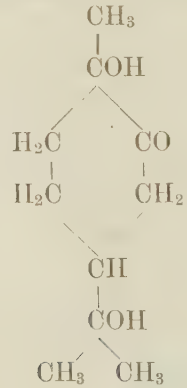
Berechnet für $C_{17}H_{21}O_3N$:	Gefunden:
N 4,88%	5,02%

Dibromid und Dichlorid aus Oxycaron.



Vier Tropfen Oxycaron mit einer überschüssigen, bei 0° gesättigten, ca. 35prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt, gaben nach einstündigem Stehen auf Zusatz von Eis Krystalle, die aus Methylalkohol umkrystallisiert lange Prismen vom Schmelzpunkt 70 –72° bildeten. Sie erwiesen sich identisch mit dem von Wallach erhaltenen Bromdihydrocarvonhydrobromid (cf. pag. 16 ff. und 31), das auch zur Darstellung des Oxycarons gedient hatte. In analoger Weise wurden vier Tropfen Oxycaron mit überschüssiger, bei 0° gesättigter, wässriger Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Eis schied sich ein Öl ab, das allmählich krystallinisch erstarrte. Aus Methylalkohol krystallisierte die so erhaltene Substanz in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 41 - 42°. Sie war identisch mit dem von Baeyer aus Bisnitrosocaron und Salzsäure gewonnenen Dichlorid[1]) (pag. 25).

Darstellung von Ketoterpin.



1) Ber. 28, 1596.

a) Ketoterpin aus Oxycaron.

7,4 g Oxycaron wurden mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung allmählich versetzt, bis alles Oxycaron gelöst war und bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure keine merkliche Erwärmung mehr eintrat. Die schwefelsaure Lösung wurde darauf mit Soda neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde sechsmal mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen Alkohol und Äther in der Wärme ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein rasch zu schönen, wavellitartig gruppierten Prismen erstarrendes Öl: Ketoterpin. Die Ausbeute betrug 7 g.

Die Substanz wurde hierauf im Vakuum destilliert. Sie ging zwischen 163 und 165° unter einem Druck von 16 mm über und erstarrte in einer Anschütz'schen Vorlage sofort wieder krystallinisch. Sie wurde aus Äther umkrystallisiert, mit Ligroïn gewaschen und schmolz bei 78—80°. Bei ca. 250° zersetzte sie sich unter Braunfärbung.

Analyse: 0,2405 g Substanz ergaben 0,5705 g CO_2 und 0,2125 g H_2O = 0,1556 g C und 0,0236 g H.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden:
C 64,52%	64,69%
H 9,67	9,81

Das Ketoterpin ist in unreinem Zustand in Äther leicht, gereinigt schwer löslich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, unlöslich in Ligroïn. Eine 37% alkoholische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes bei 1 dem Schichtendicke 32,5° nach links. Blaues, empfindliches Lackmuspapier rötet es schwach, das Ketoterpin zeigt also infolge der dem Carbonyl benachbarten Hydroxylgruppe schwachen Säurecharakter. Mit Brom und Alkali versetzt, scheidet es sofort Bromoform und Tetrabromkohlenstoff ab.

Beim Kochen mit Wasser ist das Ketoterpin ziemlich beständig. Nach zweistündigem Kochen der wässrigen Lösung am Rückflusskühler wurde beim Ausäthern fast reines Ketoterpin wieder erhalten.

Natriumverbindung des Ketoterpins.

Ketoterpin gibt mit konzentrierter Natronlauge eine in kleinen Nadeln krystallisierende Verbindung. Zur Darstellung wurde 1 g Ketoterpin in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu ein Überschuss einer wässrigen Natronlauge vom spez. Gewicht 1,23 gegeben. Es schieden sich alsbald Krystalle ab. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die so erhaltene Natriumverbindung disso-

ciierte schon in wässriger und alkoholischer Lösung wieder; ebenso löste sie sich erst allmählich in anderen Lösungsmitteln, wie Essigäther, Chloroform, Benzol unter Dissociation. Aus allen Lösungsmitteln krystallisierte Ketoterpin aus. Von Äther wurde sie kaum angegriffen. Die auf Thon getrocknete Natriumverbindung wurde deshalb nur mit Äther gewaschen und nochmals im Vakuum auf Thon getrocknet. Sie färbte sich beim Liegen schwach gelb. Eine Natriumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3588 g Substanz ergaben beim Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel 0,1246 g Na_2SO_4 = 0,04036 g Na.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3Na$:	Gefunden:
11,06 % Na	11,34 % Na

Die Analyse ergibt also, dass nur eine Hydroxylgruppe sich mit Natrium verbindet.

Oxim des Ketoterpins.

0,8 g Ketoterpin wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,8 g Natriumbicarbonat gegeben. Schon nach kurzer Zeit bildete sich ein dicker Krystallbrei. Das so erhaltene Oxim war nach dem Trocknen auf Thon in Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, weniger leicht in Essigäther, schwerer in Wasser, Äther und Chloroform, sehr schwer löste es sich in Benzol. Aus warmem Äther krystallisierte es in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: 0,2560 g Substanz lieferten bei 12° und 721 mm Druck 16,0 ccm N = 0,0180 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_3N$:	Gefunden:
N 6,96 %	7,03 %

Semicarbazon des Ketoterpins.

1 g Semicarbazidchlorhydrat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, dazu eine Auflösung von 1 g Kaliumacetat in möglichst wenig Alkohol gegeben und schliesslich 1 g Ketoterpin in Wasser gelöst, zugefügt. Es bildeten sich über Nacht nur wenig Krystalle, die sich auch nach längerem Stehenlassen nicht vermehrten. Es wurde deshalb das Wasser im Vakuum über Schwefelsäure möglichst weit abgedunstet und die Mutterlauge dann abgesaugt. Das so erhaltene Semicarbazon wurde, um es von ausgeschiedenem Chlorkalium voll-

ständig zu trennen, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte es in rosettenförmig vereinigten Nadeln, der Schmelzpunkt wurde bei 184—85° gefunden. Das Semicarbazon ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Essigäther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroïn.

Analyse: 0,2284 g Substanz ergaben bei 10° und 717,5 mm Druck 35 ccm N = 0,0395 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{21}N_3O_3$:	Gefunden:
N 17,28%	17,31%

Phenylhydrazon des Ketoterpins.

1,5 g Ketoterpin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (1,5 g) Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung versetzt. Das sich sofort ausscheidende Öl erstarrte beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch. Die Krystalle wurden folgeweise mit verdünnter Essigsäure, Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde das Phenylhydrazon in langen Nadeln erhalten, während es aus heissem Alkohol in Würfeln mit abgestumpften Ecken krystallisierte.

Zwischen 150 und 160° schmolz es unter Zersetzung.

Analyse: 0,2307 g Substanz ergaben bei 11° und 715 mm Druck 21,6 ccm N = 0,0242 g N.

Berechnet für $C_{16}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden:
N 10,14%	10,49%

Dibromid und Dichlorid aus Ketoterpin.

(Formel siehe bei Oxycaron.)

1 g Ketoterpin wurde unter Eiskühlung mit überschüssiger bei 0° gesättigter 35prozentiger Eisessigbromwasserstoffsäure versetzt und die Lösung bei Zimmertemperatur 1 Stunde stehen gelassen. Auf Zusatz von Eis wurden Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 70—72° besassen und auch nach ihrer Gestalt identisch waren mit dem aus Oxycaron erhaltenen Dibromid des Tetrahydrocarvons.

In analoger Weise wurde 1 g Ketoterpin mit überschüssiger bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht schied sich auf Zusatz von Eis ein Öl ab, das in der Kälte bald zu Krystallen erstarrte. Dieselben wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt

41—42°. Sie waren ebenfalls mit dem aus Oxycaron (siehe dort) erhaltenen Dichlorid identisch.

Carvacrol aus Ketoterpin.

1 g Ketoterpin wurde mit der 10fachen Menge verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Es schied sich ein Öl mit dem charakteristischen Geruch des Carvacroles ab. Dasselbe wurde im Wasserdampfstrom destilliert. Das nach dem Ausäthern des Destillates und nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde durch seinen Siedepunkt und die Darstellung seiner Nitrosoverbindung mit dem Schmelzpunkt 153° als Carvacrol charakterisiert.

b) Ketoterpin aus Oxydihydrocarvonhydrobromid.

Die aus 20 g Dihydrocarvon erhaltene Natriumverbindung des Oxydihydrocarvonhydrobromides wurde mit der vierfachen Menge einer 27proz. Schwefelsäure übergossen und so lange in einem Schütteltrichter durchgeschüttelt, bis fast alles bis auf einen geringen Rückstand (unverändertes Dibromid) in Lösung gegangen war. Dies nahm ungefähr eine Stunde Zeit in Anspruch. Die saure Lösung wurde nach dem Filtrieren mit trockner Soda neutralisiert und mehrere Stunden stehen gelassen. Das gebildete Natriumsulfat schied sich in grossen Krystallen aus und wurde von der Mutterlauge durch Absaugen so gut als möglich getrennt. Aus letzterer wurde beim Ausäthern zunächst ein Öl erhalten, das auch nach dem Anstecken mit Ketoterpin nicht krystallisierte. Erst nach 10maligem Ausäthern begann das Öl krystallinisch zu erstarren. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammonsulfat gesättigt und abermals 15 Mal ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Äthers das Ketoterpin als hellgelbes, bald krystallisierendes Öl. Ausbeute 6,5 g. Das auf diese Weise gewonnene Ketoterpin ist bei weitem nicht so rein wie das aus Oxycaron dargestellte. Interessant ist diese Darstellungsmethode nur wegen der Bildung eines Nebenproduktes. Das Öl, welches beim Ausäthern der Ketoterpinlösung vor dem Aussalzen mit Ammonsulfat gewonnen wurde, schied nach einigen Wochen Krystalle ab, die durch Absaugen und Trocknen auf Thon möglichst sorgfältig von dem anhaftenden Öl getrennt wurden. Die Krystalle waren vollständig bromfrei und gegen Kaliumpermanganat beständig. Mit Phenylhydrazin zeigte die Substanz keine Trübung, mit Natriumbikarbonat gab sie keine Kohlensäureentwicklung. Sie löste sich leicht in Alkohol

und Chloroform, schwer in Äther und Wasser, noch schwerer in warmem Ligroin, aus dem sie in asbestartigen Nadeln beim Erkalten wieder auskrystallisierte. Aus Methylalkohol und wenig Wasser krystallisierte sie in schönen Prismen mit geraden Endflächen vom Schmelzpunkt 122—124°. Wegen der geringen Ausbeute konnte nur eine Analyse gemacht werden, die jedoch auf keine einfache Formel stimmte.

Analyse: 0,2018 g Substanz ergaben 0,5147 g CO_2 und 0,1772 g H_2O = 0,1404 g C und 0,0197 g H = 69,56 % C und 9,76 % H.

Darstellung von inaktivem Ketoterpin.

Da nur wenig inaktives Dihydrocarvon (5 g) zur Verfügung stand, können die folgenden Angaben keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Zweck der Darstellung war der, durch Reduktion und Oxydation des inaktiven Ketoterpines zu einem inaktiven Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$ und zu einem Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ zu gelangen, und diese mit den von Wallach durch Oxydation des Terpineols erhaltenen Substanzen zu vergleichen.

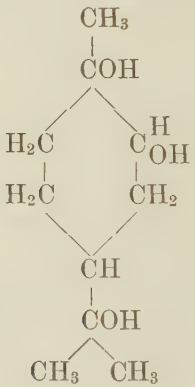
9,5 g inaktives Bromdihydrocarvonhydrobromid, dargestellt nach Wallachs Methode (pag. 31), wurden in der vierfachen Menge Äther gelöst, 95 g wässrige Natronlauge vom spez. Gewicht 1,23 zugegeben und das Gemisch zwei Stunden geschüttelt. Die so erhaltene Natriumverbindung wurde durch Asbest abgesaugt, bis zur sauren Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das entstandene Oxybromid in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther im trocknen Luftstrom verdunstet. Ausbeute: 3,4 g. Das so erhaltene inaktive Oxydihydrocarvonhydrobromid zeigte im allgemeinen dasselbe Verhalten wie sein aktives Isomeres. Nur schied es sich nicht in so reinem Zustand aus seiner Natriumverbindung ab, sondern war, jedenfalls infolge seiner leichteren Zersetzlichkeit, mehr durch Öl verunreinigt. Da es zudem in den für das aktive Oxybromid gefundenen Lösungsmitteln noch leichter löslich war, konnte kein genauer Schmelzpunkt gefunden werden. Die aus trocknem Äther in feinen Nadeln erhaltene Substanz schmolz, nachdem sie mit Ligroin gewaschen war, zwischen 56 und 64°. So gereinigt wog sie nur noch 1,6 g. Beim Liegen an der Luft ging ein Teil ebenfalls in eine höher schmelzende (ca. 148°) Verbindung unter teilweiser Zersetzung und Auftreten von Carvacrolgeruch über. Zur Überführung in das inaktive Ketoterpin wurde das Oxybromid mit wenig Wasser in der Kugelmühle behandelt. Nach drei Stunden hatte

sich alles bis auf einen geringen, jedenfalls aus unverändertem Dibromid bestehenden Rückstand gelöst. Die filtrierte wässrige Lösung wurde 14 Mal ausgeäthert, dann mit Ammonsulfat gesättigt und abermals 40 Mal ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb das inaktive Ketoterpin als Öl, das allmählich zu flachen, radial vereinigten Prismen erstarrte. Die Ausbeute betrug 0,84 g.

Das inaktive Ketoterpin scheint in allen Lösungsmitteln noch leichter löslich zu sein als das aktive. Durch Waschen mit Ligroïn und Umkrystallisieren aus Äther konnte kein genauer Schmelzpunkt erhalten werden; er wurde zwischen 50 und 60° gefunden. Eine Destillation im Vakuum zwecks weiterer Reinigung war wegen der geringen Substanzmenge unmöglich.

Reduktion des inaktiven Ketoterpines.

Inaktives Trioxyhexahydrocymol.

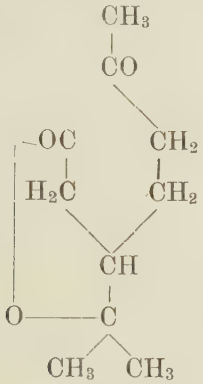


0,5 g inaktives Ketoterpin wurden in 25 g absolutem Alkohol gelöst und zu 3,5 g fein zerschnittenem metallischen Natrium gegeben, das sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befand. Es trat heftige Reaktion unter starker Erwärmung ein. Der Alkohol wurde so lange am Sieden erhalten, bis alles Natrium verschwunden war und eine Probe der Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Phenylhydrazin keine Trübung mehr gab. Dann wurde durch das Kühlrohr Wasser zugegeben, bis sich alles Natriumalkoholat zersetzt hatte. Der Alkohol wurde hierauf so lange abdestilliert, als er sich noch entzünden liess. Der Destillationsrückstand wurde hierauf unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Äther mehrmals extrahiert. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels er-

haltenen Krystalle zeigten gegen Lösungsmittel, Bromnatron, Phosphorpentachlorid und Schwefelsäure genau dasselbe Verhalten wie das Trioxyhexahydrocymol Wallachs. Jedoch konnte der Schmelzpunkt nicht auf 122° gebracht werden, da bei der geringen Substanzmenge eine Destillation im Vakuum unmöglich war.

Oxydation des inaktiven Trioxyhexahydrocymols.

Inaktives Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$.



Das oben erhaltene Reduktionsprodukt wurde mit einer Lösung von wasserfreier Chromsäure in verdünnter Schwefelsäure oxydiert. Beim Ausziehen der Lösung mit Chloroform wurden nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser nicht nur die Krystallform des von Wallach erhaltenen Ketolaktons, sondern auch seinen richtigen Schmelzpunkt 62—63°, zeigten und bei weiterer Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Terpenylsäure bildeten (siehe unten).

Reduktion des aktiven Ketoterpins.

Aktives Trioxyhexahydrocymol.

6 g Ketoterpin wurden in 175 g absolutem Alkohol gelöst und zu 25 g fein zerschnittenem Natrium gegeben, das sich wiederum in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befand. Die Reaktion war auch hier eine heftige; die anfangs auftretende Gelbfärbung der alkoholischen Lösung verschwand bald wieder. Der Alkohol wurde im Sieden erhalten, bis nach $1^1/_2$ Stunden alles Natrium verschwunden war. Dann wurde durch das Kühlrohr vorsichtig so viel Wasser zufliessen gelassen, bis alles Natriumalkoholat zerstört war. Der Alkohol wurde hierauf so lange überdestilliert, als er sich noch entzünden liess. Der Destillationsrückstand wurde unter Einleiten von Kohlensäure zur

Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde fünf Mal mit kaltem Alkohol angerührt und dieser auf der Nutsche abgesaugt. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das beim Anrühren mit etwas Äther krystallinisch erstarrte. Die Substanz wurde im Vacuum destilliert, es hinterblieb ein nur geringer Destillationsrückstand. Die Ausbeute betrug 4,7 g. Das Destillat war vollkommen farblos, bildete eine feste glasige Masse, die allmählich, besonders beim Erwärmen und Behandeln mit wenig Äther, krystallinisch erstarrte. Die so erhaltene Substanz war in Wasser leicht löslich, ebenso in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, schwerer löste sie sich in Äther und Chloroform; in Benzol war sie fast, in Ligroïn ganz unlöslich. Aus Chloroform wie aus Äther krystallisierte sie in schönen sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 97 – 98°. Eine 20proz. alkoholische Lösung drehte bei 1 dem Schichtendicke die Ebene des polarisierten Lichtes 55 Minuten nach links.

Analyse: a) 0,2124 g Substanz ergaben 0,4937 g CO_2 und 0,2099 g H_2O = 0,1346 g C und 0,0233 g H.

b) (Substanz war mehrmals umkrystallisiert.) 0,2188 g Substanz ergaben 0,5088 g CO_2 und 0,2162 g H_2O = 0,1385 g C und 0,0240 g H.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 63,83 % H 10,66 %	a) C 63,39 % H 10,98 %
	b) „ 63,32 „ 10,97

Dass die erhaltene Substanz wirklich ein aktives Isomeres des Wallach'schen Trioxyhexahydrocymols ist, beweisen folgende mit beiden Substanzen vorgenommenen Reaktionen[1]):

1. Beide gaben mit Bromnatron Abscheidung von Bromoform und Tetrabromkohlenstoff.

2. Beide zersetzten sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines angenehm und vollkommen gleich riechenden Öles.

3. Beide entwickelten mit Fünffachchlorphosphor-Salzsäuregas unter Bildung eines gleichfalls angenehm und völlig gleich riechenden Öles.

Reduktion des aktiven Ketoterpins mit Natriumamalgam.

2 g aktives Ketoterpin wurden in wässriger Lösung mit 3proz. Natriumamalgam versetzt, bis eine Probe mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung keine Trübung mehr zeigte. Die Reaktion erforderte mehrere Tage Zeit; verbraucht wurden 70 g Amalgam. Die Lösung wurde nach beendigter Reduktion vom Quecksilber getrennt, unter

1) Ann. 275, 152.

Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und der Rückstand wie oben behandelt. Das Reduktionsprodukt war völlig identisch mit dem oben erhaltenen aktiven Trioxyhexahydrocymol.

Oxydation des aktiven Trioxyhexahydrocymoles.

Aktives Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$.

2,5 g aktives Trioxyhexahydrocymol wurden nach Wallachs Vorschrift[1]) in der fünffachen Menge Wasser gelöst und dazu eine auf 30° erwärmte Auflösung von 2 g wasserfreier Chromsäure in 5 g Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,25 gegeben. Die Mischung erwärmte sich spontan auf 60° und wurde im Wasserbade $^1/_4$ Stunde bei dieser Temperatur erhalten; dann wurde sie erkalten lassen. Auf der Oberfläche hatte sich ein Öl abgeschieden, das abgehoben und durch achtmaliges Ausschütteln mit Chloroform der schwefelsauren Chromsalzlösung vollständig entzogen wurde. Die Chloroformlösung wurde zur Entfärbung mit wenig Natriumbisulfitlösung, dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterblieb ein ziemlich dünnflüssiges Öl, das aber allmählich zu harten Krystallen erstarrte. Die Ausbeute betrug 1,4. Die Substanz war in Methyl- und Äthylalkohol, ferner in Chloroform, Essigäther, Aceton, Benzol leicht löslich, schwerer in Wasser, noch schwerer in Äther, unlöslich in Ligroïn. In der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst, krystallisierte sie beim Erkalten in grossen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 48—49°.

Analyse: 0,1785 g Substanz ergaben 0,4260 g CO_2 und 0,1435 g H_2O = 0,1162 g C und 0,0159 g H.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$:	Gefunden:
C 65,22%	65,09%
H 8,70	8,91

Die Substanz gab ebenso wie Wallachs Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ in alkalischer Lösung mit Brom eine Abscheidung von Bromoform.

Eine 13prozentige alkoholische Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes bei 1 dem Schichtendicke 5,77° nach rechts.

Oxydation des Oxycarons.

1 g Oxycaron wurde mit einer Auflösung von wasserfreier Chromsäure in der siebenfachen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Unter Erwärmung begann eine lebhafte Kohlensäureentwicklung. Es

1) Ann. 275, 153.

wurde so lange Chromsäuremischung zugesetzt, als sich noch Kohlensäure und Wärme entwickelten.

Erforderlich waren 1,2 g Chromsäureanhydrid. Die Lösung wurde darauf mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung wie oben behandelt. Es wurde ein Öl erhalten, das nach dem Anstecken mit dem aus dem aktiven Ketoterpin erhaltenen Ketolakton krystallinisch erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 48—49° zeigte, also mit diesem identisch war.

Oxydation des aktiven Ketolaktons $C_{10}H_{16}O_3$.

Bildung von Terpenylsäure.

0,7 g Ketolakton wurden in 14 g Wasser gelöst und 1 g Alkali zugegeben. Zu der Flüssigkeit wurde dann langsam eine Auflösung von 1,75 g Kaliumpermanganat in 70 g Wasser unter fortwährendem Umschütteln zufliessen gelassen. Als die Farbe des Permanganates vollständig verschwunden war, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung eingedampft, der Rückstand dann schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Diese Lösung wurde mit Essigäther mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich Krystalle ab. Dieselben wurden mit wenig Äther gewaschen, auf Thon getrocknet und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Sie schmolzen schliesslich bei 57° und zeigten genau die Formen der aus Terpineol erhaltenen Terpenylsäure. Bei sechsstündigem Erhitzen auf 105° verlor die Säure Wasser und schmolz dann zwischen 88 und 90°. Der Schmelzpunkt der aus Terpineol gewonnenen wasserfreien Terpenylsäure ist 90°. Mit Barytwasser gekocht, gab die aus dem aktiven Ketolakton gewonnene Terpenylsäure das gleiche charakteristische Baryumsalz wie die aus Terpineol dargestellte. Es ist somit die Identität beider Säuren zur Genüge bewiesen.

Reduktion des Oxycarons.

3 g Oxycaron wurden in 150 g absolutem Alkohol gelöst und mit 21 g Natrium nach der bei der Reduktion des Ketoterpins angegebenen Methode reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol aus der alkalischen Lösung, die stark nach Tetrahydrocarveol roch, so lange abdestilliert, als er sich noch leicht entzünden liess. Dann wurde das ausgeschiedene Öl im Wasserdampfstrom übergetrieben.

Das Destillat wurde fünfmal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Öl nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Es wurden 1,3 g eines dicken, farblosen, stark nach Tetrahydrocarveol riechenden Öles erhalten. Eine 25prozentige ätherische Lösung drehte bei 1 dcm Schichtendicke die Ebene des polarisierten Lichtes 1,66° nach rechts. Zur näheren Charakterisierung wurde dasselbe der Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung unterworfen. Das Oxydationsgemisch erwärmte sich stark. Nach dem Erkalten wurde es dreimal ausgeäthert, die Ätherlösung wurde mit Natronlauge und Wasser zur Entfernung der schwachen Chromsalzfärbung mehrmals gewaschen und der Äther abgedunstet. Man erhielt 0,9 g eines nach Tetrahydrocarvon riechenden Öles.

Dasselbe gab mit Natriumbisulfit eine krystallisierende Verbindung. Aus dieser wurden durch Kochen mit Sodalösung 0,4 g reines Keton erhalten. Um zu prüfen, ob dasselbe wirklich Tetrahydrocarvon sei, wurde daraus das Semicarbazon nach der üblichen Methode dargestellt. Dasselbe bildete sich zwar leicht, konnte aber trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus warmem Alkohol, sowie aus Methylalkohol und Wasser auf keinen genauen Schmelzpunkt gebracht werden. Es schmolz schliesslich zwischen 172 und 180°, während der Schmelzpunkt des Semicarbazons des aktiven Tetrahydrocarvons bei 194—195° liegt.